Über Glyoxal-Önanthylin und dessen Abkömmlinge.

Von Dr. M. Karcz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1887.)

I. Methode der Darstellung und Eigenschaften.

Das Glyoxal-Önanthylin, welches zum ersten Male Prof. Radziszewski[1] durch Einwirkung von Glyoxal auf Önanthylaldehydammoniak in alkoholischer Lösung erhalten hatte, habe ich in grösserer Menge durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Glyoxal und Önanthylaldehyd dargestellt.

Das Gemenge der beiden Körper wurde nämlich mit Ammoniak im Gaszustande unter sorgfältiger Kühlung mit kaltem Wasser gesättigt, und die übersättigte Masse mit Baryumhydrat gekocht, so lange noch Ammoniak entwich. Um die Base von den gebildeten Baryumsalzen zu trennen, wurde das Product mit Alkohol extrahirt, und nach Verdampfen der alkoholischen Lösung blieb eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, welche wesentlich bei 290°—310° C. siedete und in der Vorlage erstarrte. Durch mehrmalige fractionirte Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt, siedete der Körper bei 294—296° C. und gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0·2104 Grm. der Substanz lieferten 0·54274 CO_2 und 0·19945 H_2O.

II. 0·2104 Grm. der Substanz lieferten 0·54772 CO_2 und 0·19896 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{16}N_2$		Gefunden I	Gefunden II
C	71·053	70·351	70·998
H	10·526	10·532	10·503
N	18·421	—	—
	100		

[1] Ber. d. deutschen chem. Ges. 16—748.

Die beschriebene Einwirkung verläuft also gemäss der Gleichung:

$$C_2H_2O_2+C_7H_{14}O+2NH_3=C_9H_{16}N_2+3H_2O$$

Das Glyoxal-Önanthylin ist ein fester, schneeweisser, aus mikroskopischen Krystallen zusammengesetzter Körper, es siedet constant bei 294—296° C. (B. 732 Mm. t_B 21·5° C.) und schmilzt bei 50—51° C. Prof. Radziszewski gibt den Schmelzpunkt dieser Base auf 84° C. an, und eine so grosse Differenz rührt unzweifelhaft von der Eigenschaft des Körpers, in zwei allotropischen Formen aufzutreten. Dafür spricht auch der Umstand, dass Prof. Radziszewski bei dem von ihm dargestellten Glyoxal-Äthylin[1] ebenfalls zwei allotropische Formen beobachtet hatte.

Es löst sich leicht in Methyl und Äthyl-Alkohol, in Benzol und Äther und krystallisirt am besten aus Ligroin. In kaltem sowie auch in warmem Wasser ist es unlöslich.

Salze des Glyoxal-Önanthylins.

Das Glyoxal-Önanthylin löst sich in allen verdünnten Säuren auf unter Bildung entprechender Salze; dieselben ziehen aber so begierig Feuchtigkeit an der Luft an, dass nur das oxalsauere Glyoxal-Önanthylin und die Platindoppelsalze in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnten.

Chlorwasserstoffsaueres Glyoxal-Önanthylin $C_9H_{16}N_2HCl$ entsteht durch Auflösen der Base in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und krystallisirt in dünnen, langen, farblosen Nadeln, welche an der Luft augenblicklich zerfliessen.

Bromwasserstoffsaueres Glyoxal-Önanthylin $C_9H_{16}N_2HBr$ krystallisirt ganz ähnlich wie das chlorwasserstoffsauere Salz, und zerfliesst an der Luft.

Die Darstellung von schwefelsauerem, salpetersauerem und essigsauerem Glyoxal-Önanthylin ist wegen der hygroskopischen Eigenschaften dieser Salze nicht gelungen.

Das oxalsauere Glyoxal-Önanthylin $(C_9H_{16}N_2)_2 C_2H_2O_4$ entsteht durch Auflösen von Glyoxal-Önanthylin in einer

[1] Private Mittheilung.

wässerigen Lösung von Oxalsäure, und bildet schneeweisse Krystallgruppen, welche bei 121°C. schmelzen. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

I. 0·2431 Grm. Substanz lieferten bei +20, 1° C. und bei 744 Mm. Druck 30·93 Ctm. N = 0·034601 Grm.

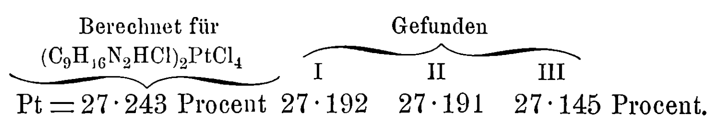
II. 0·1901 Grm. Substanz lieferten bei +19·8° C. und bei 742 Mm. Druck 24·78 Ctm. N = 0·027751 Grm.

Berechnet für $(C_9H_{16}N_2)_2C_2H_2O_4$	Gefunden I	Gefunden II
N = 14·21 Procent	14·23	14·59 Procent.

Das malonsauere und das citronensauere Glyoxal-Önanthylin sind syrupdicke Flüssigkeiten und konnten nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden.

Das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsaueren Glyoxal-Önanthylins $(C_9H_{16}N_2HCl)_2$ $PtCl_4$ bildet pomeranzengelbe Krystallgruppen, welche sowohl in kaltem Wasser, als auch in Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

I. 0·1845 Grm. Substanz lieferten 0·05017 Grm. Platin.
II. 0·2001 „ „ 0·05441
III. 0·1100 0.02986



Berechnet für $(C_9H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
Pt = 27·243 Procent	27·192	27·191	27·145 Procent.

Das Platindoppelsalz des bromwasserstoffsaueren Glyoxal-Önathylins $(C_9H_{16}N_2HBr)_2PtCl_4$ stellt unter dem Mikroskop ein purpurrothes, krystallinisches Pulver dar. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem und warmem Wasser und viel leichter in Alkohol und in Äther. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

I. 0·2500 Grm. der Substanz lieferten 0·06047 Grm. Platin.
II. 0·3371 „ 0·08158

Berechnet für $(C_9H_{16}N_2HBr)_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II
Pt = 24·205 Procent	24·188	24·200 Procent.

II. Darstellung der Oxalinbasen.

1. Oxalmethyl-Önanthylin.

$C_9H_{15}(CH_3)N_2$

Eine Lösung des Glyoxal-Önanthylins in Methylalkohol wurde mit der theoretisch berechneten Menge von Jodmethyl mehrere Stunden lang im Kolben am Rückflusskühler erhitzt und der nach Abdestilliren des Methylalkohols zurückgebliebene Rückstand mit einer concentrirten Lösung von Kalilauge behandelt. Das ausgeschiedene Öl wurde mittelst Chlorcalium getrocknet und durch Destillation gereinigt. Es stellt eine farblose ölige Flüssigkeit von unangenehmem durchdringenden Geruch, welcher an den frisch gekochter Krebse erinnert; siedet bei 261—263°C. (B 752 Mm. t_B 16,5° C.) und besitzt bei 16·5° C. ein specifisches Gewicht 0,9282. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Methyl, Äthylalkohol und in Äther.

Das Oxalmethyl-Önanthylin zeigt dieselben Reactionen der Alkaloide[1], wie alle anderen zu dieser Gruppe gehörenden Basen.

Mit schwefelsauerem Kupfer gibt es einen blauen Niederschlag.

Mit $HgCl_2$ einen weissen,
„ $AgNO_3$ einen weissen krystallinischen,
„ $Hg_2(NO_3)_2$ einen grauen,
Phosphorwolframsäure einen weissen,
„ Pikrinsäure einen gelben Niederschlag.

Das Oxalmethyl-Önanthylin verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wärme mit Jodmethyl und scheidet durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $C_9H_{15}(CH_3)N_2.CH_3J$ ab. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Äther. Sie gehören dem rhombischen Systeme an, und schmelzen bei 123—124° C.

Das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsaueren Oxalmethyl-Önanthylins $(C_9H_{15}(CH_3)N_2.HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in hellpomeranzengelben goldglänzenden Blättchen und

[1] Ber. d. deutschen chem. Ges. 10—488.

löst sich leicht in Alkohol, Äther und in Wasser. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

I. 0·2480 Grm. der Substanz lieferten 0·06488 Grm. Platin.
II. 0.2711 „ 0·07099 „

Berechnet für $C_9H_{15}(CH_3)N_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II
Pt=26·212 Procent	26.161	26.185 Procent.

2. Oxaläthyl-Önanthylin.

$C_9H_{15}(C_2H_5)N_2$.

Das Oxaläthyl-Önanthylin entsteht durch Kochen einer Lösung von Glyoxal-Önanthylin in Äthylalhokohol mit Äthyl-bromid. Der nach Abdestilliren des überschüssigen Bromäthyls und Äthylalkohols erhaltene Rückstand wurde mit einer concentrirten Lösung von Kalilauge behandelt und durch Destillation gereinigt. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche einen den Carbilaminen ähnlichen Geruch besitzt, siedet bei 270—272° C. (B 749 Mm. t_B 16·8° C.) und besitzt bei 16·5° ein specifisches Gewicht von 0·9210.

Das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsaueren Oxaläthyl-Önanthylin $(C_9H_{15}(C_2H_5)N_2HCl)_2PtCl_4$ krystallisirt in pomeranzengelben glänzenden Blättchen und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Wasser. Bei der Analyse gab es folgende Resultate:

I. 0·2744 Grm. der Substanz lieferten 0·0689 Grm. Platin.
II. 0.1549 0·0390 „ „

Berechnet für $C_9H_{15}(C_2H_5)N_2\ HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I	Gefunden II
Pt=25·257 Procent	25·109	25·177 Procent.

3. Oxalpropyl-Önanthylin.

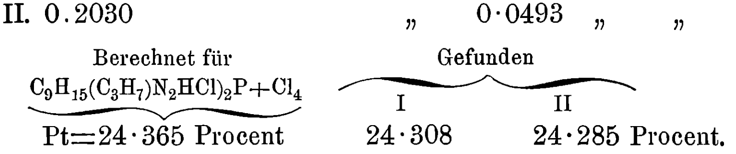
$C_9H_{15}(C_3H_7)N_2$

Diese Base wurde auf ganz analoge Weise wie das Oxaläthyl-Önanthylin dargestellt, nämlich durch Erwärmen eines Gemenges von Glyoxal-Önanthylin und Propylbromid am Rückflusskühler. Es ist eine farblose ölige Flüssigkeit von einem

den Carbilaminen ähnlichen Geruch und siedet constant bei 285—286° C. (B 735 Mm. — t_B 16·5° C). Das specifische Gewicht beträgt bei 17° C 0·9192.

Das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsaueren Oxalpropyl-Önanthylins $(C_9H_{15}(C_3H_7)N_2.HCl)_2P+Cl_4$ krystallisirt in pomeranzengelben glänzenden Täfelchen mit abgestumpften Kanten, löst sich leicht in Alkohol und Äther, viel schwieriger in Wasser. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

I. 0·1773 Grm. der Substanz lieferten 0·0431 Grm. Platin.
II. 0.2030 „ 0·0493 „ „



Berechnet für $C_9H_{15}(C_3H_7)N_2HCl)_2P+Cl_4$	Gefunden I	Gefunden II
Pt=24·365 Procent	24·308	24·285 Procent.

Die oben angeführten Oxaline verhalten sich gegen schwefelsaueres Kupfer, Pikrinsäure etc. ganz analog, wie die von Prof. Radziszewski und von Wallach dargestellten Oxaline.

Bei dieser Gelegenheit sei mir gestattet, meinem hochgeehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Br. Radziszewski für seinen während dieser Arbeit mir gütigst ertheilten Rath meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Chemisches Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.